Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств крезоксим-метила в зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3055—13

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств крезоксим-метила в зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—14 с.

1. Разработаны сотрудниками ГНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» (В. И. Долженко, И. А. Цибульская, Т. Д. Черменская, А. С. Комарова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 5 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июля 2013 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств крезоксим-метила в зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3055—13

Свидетельство о метрологической аттестации от 18.01.2013 № 01.5.04.121/01.0004343/2013.

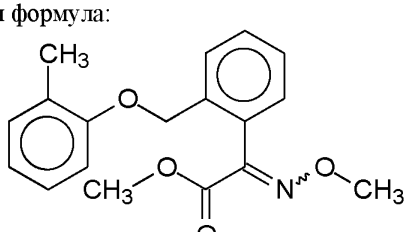
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации крезоксим-метила в зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/дм^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: крезоксим-метил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (E)-метил-2-метоксиимино-2-{2-(о-толилокси-метил)фенил}ацетат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{19}NO_4$.

Молекулярная масса: 313,4.

Химически чистое вещество представляет собой белое кристаллическое вещество со слабым запахом.

Температура плавления: 97,2—101,7 °С.

Давление пара при 20 °С: $2,3 \times 10^{-3}$ мПа.

Растворимость (в г/дм^3 при 20 °С): вода – 0,002, гептан – 1,7, толуол – 111, дихлорметан – 939, метанол – 14,9, ацетон – 217, этилацетат – 123.

Стабильность к гидролизу при 20 °С: DT_{50} = 34 дня (pH 7), 7 ч (pH 9). В биологически активных почвах в аэробных условиях крезоксим-метил быстро разрушается: DT_{90} = менее 3 дней.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность LD_{50} для крыс более 5 000 мг/кг, острая дермальная токсичность LD_{50} для крыс превышает 2 000 мг/кг. Не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кролика, не обладает мутагенными и сенсибилизирующими свойствами. Не токсичен для пчел, дождевых червей, полезных насекомых и птиц.

Область применения препарата

Синтетический фунгицид из класса стробилуринов, являющихся продуцентами гриба Strobilurus tenacellus. Вещество эффективно против широкого круга грибных патогенов хлебных злаков, овощных, кормовых, технических и плодовых культур. Обладает защитным, лечебным и искореняющим действием.

В России для крезоксим-метила гигиенические нормативы не установлены.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %
Зеленая масса	0,01—0,1	6	8	10	20
Солома	0,01—0,1	6	8	10	20
Зерно	0,01—0,1	7	8	11	23
Ботва	0,01—0,1	7	8	11	23
Корнеплоды	0,01—0,1	7	9	12	25
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$					

Таблица 2

Полнота извлечения крезоксим-метила, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для $n = 20$, $P = 0,95$

Анализируемый объект, мг/кг	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Зеленая масса	0,01	0,01—0,1	89,5	2,65	1,32
Солома	0,01	0,01—0,1	89,8	2,36	1,18
Зерно	0,01	0,01—0,1	91,0	3,37	1,68
Ботва	0,01	0,01—0,1	92,2	3,31	1,65
Корнеплоды	0,01	0,01—0,1	88,7	7,46	3,73

2. Метод измерений

Методика основана на определении крезоксим-метила методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его извлечения из образцов ацетонитрилом, очистки экстракта промывкой гексаном и последующей очистки на патронах для твердофазной экстракции.

Идентификация крезоксим-метила проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допустимой погрешности 0,2 мг	ГОСТ 24104—01
Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные на 10, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микродозаторы одноканальные переменного объема от 200 до 1 000 $мм^3$ и от 1 до 5 $см^3$	ГОСТ 50444
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная, деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Кислота ортофосфорная (H_3PO_4), хч	ГОСТ 6552—80
Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрила и 0,005 М H_3PO_4 в соотношении 50 : 50	
Смесь н-гексан–этилацетат в соотношении 9 : 1 по объему	
Крезоксим-метил, аналитический стандарт, 98,3 %	
Этилацетат, хч	ГОСТ 1138—84

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка с функциональными группами С18, связанными этиленгибридными мостиками (100 × 2.1) мм, 1,7 мкм	
Аппарат для встряхивания проб	ТУ 64-1-1081—73
Воронки делительные, вместимостью 250 см^3	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 25 и 100 см^3	ГОСТ 9737—93
Патроны для твердофазной экстракции, заполненные гидрофильным слабокислотным сорбентом на основе силикагеля, 0,4 г	ТУ 4215-002-0545-931—94
Пробирки полипропиленые центрифужные с крышками объемом 50 см^3	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Фильтры бумажные средней плотности	ТУ 6.091678—86
Центрифуга с максимальной рабочей частотой вращения 4 000 об./мин	

Примечание. Допускается применение оборудования аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07.

Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,1—0,2 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. 0,005 М раствор ортофосфорной кислоты: в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают (0,5 ± 0,01) г 98 %-й ортофосфорной кислоты, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.2.2. Для приготовления подвижной фазы смешивают ацетонитрил с 0,005 М раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 50 : 50 по объёму, используя мерные цилиндры.

7.2.3. Для приготовления ацетонитрила, насыщенного гексаном, в делительной воронке смешивают ацетонитрил и гексан в соотношении 5 : 1, встряхивают в течение 2 мин, после разделения слоев нижний ацетонитрильный слой готов к использованию.

7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/$см^3$: точную навеску крезоксим-метила (50 ± 0,5) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом.

Градуировочные растворы с концентрациями крезоксим-метила 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/$см^3$ готовят методом последовательного раз-

бавления по объему, используя раствор подвижной фазы (смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 50 : 50).

7.3.2. Раствор № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,2 см^3 основного раствора и доводят до метки подвижной фазой.

7.3.3. Раствор № 2 с концентрацией 0,5 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 5,0 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.4. Раствор № 3 с концентрацией 0,2 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 2 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.5. Раствор № 4 с концентрацией 0,1 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.6. Раствор № 5 с концентрацией 0,05 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 1 месяца, градуировочные растворы – в течение суток.

При изучении полноты определения крезоксим-метила в зеленой массе, соломе и зерне зерновых колосовых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы используют ацетонитрильные растворы вещества, приготовленные из основного раствора методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом.

7.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика (площадь пика – концентрация крезоксим-метила в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации крезоксим-метила в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = KS, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{\text{êîíòð.}}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации крезоксим-метила в градуировочном растворе;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации крезоксим-метила в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$= 10 % при P = 0,95).

7.5. Подготовка патронов для очистки экстрактов

Два последовательно соединенных патрона для твердофазной экстракции, заполненные гидрофильным слабокислотным сорбентом на основе силикагеля промывают последовательно 6 см^3 смесью гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) и 4 см^3 гексана, после чего они готовы к работе.

7.6. Проверка хроматографического поведения крезоксим-метила на патронах

В круглодонную колбу емкостью 10 см^3 отбирают 1 см^3 стандартного раствора крезоксим-метила с концентрацией 1 мкг/см^3. Отдувают растворитель током воздуха. Остаток растворяют в 1 см^3 гексана и переносят на подготовленные патроны. Колбу обмывают 1 см^3 гексана и смыв тоже вносят на патроны. Промывают патроны 10 см^3 гексана, элюат отбрасывают. Затем элюируют крезоксим-метил смесью гексан–этилацетат (9 : 1 по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 2 см^3, упаривают досуха, растворяют в 1 см^3 подвижной фазы (ацетонитрил–0,005 М H_3PO_4, 50 : 50) и анализируют по п. 9.3.

Фракции, содержащие крезоксим-метил объединяют.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79), а также в соответствии с

ГОСТ Р 50436—92 (ИСО 950—79) «Зерновые. Отбор проб зерна». Пробы зерна и соломы для определения остатков в урожае хранят в бумажной или тканевой упаковке при комнатной температуре. Отбор проб свеклы производится в соответствии с ГОСТ 1722—85 «Свекла столовая свежая, заготовляемая и поставляемая». Для длительного хранения аналитические пробы свеклы (ботва и корнеплоды) помещают в морозильную камеру с температурой −18 °С и хранят в герметично закрытой полиэтиленовой таре.

9. Проведение определения

9.1. Определение крезоксим-метила в зеленой массе, соломе и зерне зерновых колосовых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы

Навеску измельченной пробы (10 г – зерно, корнеплоды; 5 г – зеленая масса, солома, ботва) помещают в полипропиленовую центрифужную пробирку вместимостью 50 см^3 и добавляют 40 см^3 ацетонитрила. Пробирку плотно закрывают, встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 10 мин, центрифугируют при скорости 4 000 об./мин в течение 10 мин, фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбу. К остатку добавляют 30 мл ацетонитрила и проводят повторную экстракцию. Объединенные экстракты упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Остаток переносят в делительную воронку тремя порциями ацетонитрила по 10 см^3, насыщенного гексаном, и дважды промывают гексаном по 10 см^3. Ацетонитрильный слой собирают в круглодонную колбу и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.2.

9.2. Очистка на двух последовательных патронах для твердофазной экстракции

Остаток в колбе, полученный при упаривании экстрактов (п. 9.1), количественно переносят двумя порциями гексана по 1 см^3 на подготовленные патроны (п. 7.5). Промывают патроны 10 см^3 гексана. Крезоксим-метил элюируют 12 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1 по объему). Элюат количественно переносят в круглодонную колбу емкостью 25 см^3 и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 подвижной фазы (смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 50 : 50) и анализируют на содержание крезоксим-метила по п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

Ультраэффективный жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм, заполненная сорбентом с функциональными группами С18, связанными этиленгибридными мостиками.

Температура колонки (30 ± 1) °С. Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 50 : 50. Скорость потока элюента 0,2 $см^3$/мин. Рабочая длина волны ультрафиолетового детектора 230 нм. Объем вводимой пробы 10 $мм^3$.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание крезоксим-метила в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V}{P} \cdot \frac{100}{f}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика крезоксим-метила на хроматограмме испытуемого образца, $мм^2$ (AU);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, $см^3$;

P – навеска анализируемого образца, г;

f – полнота извлечения крезоксим-метила, приведенная в табл. 2, %.

Содержание остаточных количеств крезоксим-метила в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор крезоксим-метила с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает придел повторяемости:

$$\frac{2|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)} \cdot 100 \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;

r – значение предела повторяемости ($r = 2{,}8\sigma_r$).

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

($\bar{O} \pm \Delta$) мг/кг при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{O}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций), %.

В случае, если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее нижней границы определения*» (например: менее 0,01 мг/кг*, где * – 0,01 мг/кг – предел обнаружения крезоксим-метила в зерне).

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_a = D_{ë,\bar{O}} + D_{ë,\bar{O}\ddot{y}}, \text{ где}$$

$\pm D_{ë,\bar{O}}$ ($\pm D_{ë,\bar{O}\ddot{y}}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/кг; при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{O}\check{y} - \bar{O} - C_\partial, \text{ где}$$

$\bar{O}\check{y}$, $\bar{O}$, C_∂ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{\ddot{e},\bar{O}\check{y}} + D^2_{\ddot{e},\bar{O}}} \qquad (1)$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предел воспроизводимости (R):

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций), %.

gost.e-ecolog.ru